

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-10794

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	P I
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08 J
C 0 8 L 29/14		C 0 8 L 29/14
63/00		63/00
C 2 5 D 1/04	3 1 1	C 2 5 D 1/04 3 1 1
H 0 5 K 3/38		H 0 5 K 3/38 B
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願平8-171990

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月27日

(71) 出願人 000232014

日本電解株式会社

東京都文京区本郷四丁目9番25号

(72) 発明者 榎田 祐也

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(72) 発明者 成島 良一

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(72) 発明者 横野 中

茨城県下館市下江連1226番地 日本電解株式会社下館工場内

(74) 代理人 弁護士 高橋 明夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 銅張積層板用銅箔およびそれを用いた銅張積層板

(57) 【要約】

【課題】粗化銅箔を用いた場合と匹敵する引剥し強さと、エッチング処理後に銅粒子が樹脂中に残らない回路形成に優れた銅張積層板用銅箔の提供にある。

【解決手段】無粗化銅箔に2層以上の接着層を設けてなる銅張積層板用銅箔において、前記接着層の1層目がポリビニルアセタール樹脂100重量部にエポキシ樹脂1～50重量部を含有することを特徴とする銅張積層板用銅箔。

摘要 3 号

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平11-10794

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無粗化銅箔に2層以上の接着層を設けてなる銅張積層板用銅箔において、前記接着層の1層目がポリビニルアセタール樹脂100重量部にエポキシ樹脂1～50重量部を含有することを特徴とする銅張積層板用銅箔。

【請求項2】 前記接着層の2層目が、ポリビニルアセタール樹脂100重量部にエポキシ樹脂50～500重量部を配合した接着層である請求項1に記載の銅張積層板用銅箔。

【請求項3】 前記1層目の接着層の下層にCu、B、Al、P、Zn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、In、Sn、Mo、Pd、Pb、W、Si元素の1種以上を含む金属、または、合金、酸化物、水酸化物および水和物の1種以上からなる下地層が設けられている請求項1または2に記載の銅張積層板用銅箔。

【請求項4】 前記1層目の接着層の下層にCu、Cr、Ni、Mo、Co、Zn、Si元素の1種以上を含む金属、または、合金、酸化物、水酸化物および水和物の1種以上からなる下地層が設けられている請求項1または2に記載の銅張積層板用銅箔。

【請求項5】 前記下地層が粒径0.001～0.5μmの微粒子で構成されている請求項3または4に記載の銅張積層板用銅箔。

【請求項6】 前記下地層の表面にカップリング剤処理層が形成されている請求項3、4または5に記載の銅張積層板用銅箔。

【請求項7】 前記1層目の接着層の厚さが0.1～20μmである請求項1～6のいずれかに記載の銅張積層板用銅箔。

【請求項8】 前記1層目と2層目の接着層を合わせた厚さが5～120μmである請求項1～7のいずれかに記載の銅張積層板用銅箔。

【請求項9】 繊維基材樹脂積層板と銅箔とを組合せた銅張積層板において、前記銅箔が無粗化銅箔であり、該無粗化銅箔と繊維基材樹脂積層板とが2層以上の接着層で接着されており、前記銅箔側に設けた1層目の接着層がポリビニルアセタール樹脂100重量部にエポキシ樹脂1～50重量部を含有させた接着層であることを特徴とする銅張積層板。

【請求項10】 前記接着層の2層目（繊維基材樹脂積層板の接着面側）が、ポリビニルアセタール樹脂100重量部にエポキシ樹脂を50～500重量部配合した接着層である請求項9に記載の銅張積層板。

【請求項11】 前記1層目の接着層の下層にCu、B、Al、P、Zn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、In、Sn、Mo、Pd、Pb、W、Si元素の1種以上を含む金属、または、合金、酸化物、水酸化物および水和物の1種以上からなる下地層が設けられている請求項9または10に記載の銅張積層

板。

【請求項12】 前記1層目の接着層の下層にCu、Cr、Ni、Mo、Co、Zn、Si元素の1種以上を含む金属、または、合金、酸化物、水酸化物および水和物の1種以上からなる下地層が設けられている請求項9または10に記載の銅張積層板。

【請求項13】 前記下地層が粒径0.001～0.5μmの微粒子で構成されている請求項11または12に記載の銅張積層板。

10 【請求項14】 前記下地層の表面にカップリング剤処理層が形成されている請求項11、12または13に記載の銅張積層板。

【請求項15】 前記1層目の接着層の接着前の厚さが0.1～20μmである請求項9～14のいずれかに記載の銅張積層板。

【請求項16】 前記1層目と2層目の接着層を合わせた接着前の厚さが5～120μmである請求項9～15のいずれかに記載の銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板用の銅張積層板用銅箔および銅張積層板に関する。

【0002】

【従来の技術】テレビやオーディオ機器に代表される民生用電子機器の電子回路には、紙基材フェノール樹脂銅張積層板、または、紙基材エポキシ樹脂銅張積層板が多用されている。

【0003】これらの積層板は、フェノール樹脂やエポキシ樹脂を含浸した所定量のクラフト紙と銅張積層板用銅箔とを加熱、一体化することにより製造される。

30 【0004】銅箔としては通常、光沢面およびマット面の二種の面を有する電解銅箔が用いられ、表面の凹凸が大きく、接着に適するマット面にポリビニルアセタール系接着剤を塗布した銅張積層板用銅箔が一般に用いられている。

【0005】電解銅箔は、一般に硫酸酸性硫酸銅メッキ浴を用いてこれを電気分解して製造されるが、電気分解時に形成される凹凸だけでは十分な接着力が得られない。そこでいわゆる粗化処理を施し、銅粒子をその表面に形成している。このとき形成される銅粒子の粒径は1μm程度であり、大きな接合効果を得るために部分的に逆テーパー状となるように形成される。

40 【0006】この粗化処理は、限界電流密度以上で電気分解により行われるために制御が難しく、製造プロセス上の障害となっている。また、粗化処理により形成された銅粒子は、積層板表面の樹脂中に埋没するため、エッチング処理により回路形成を行った後に、それが残銅として樹脂中に残り易く、絶縁特性を損なう原因となることがある。

50 【0007】また、銅回路端子部等に金メッキを施す

(3)

特開平11-10784

際、下地となる無電解ニッケルメッキ時、銅回路以外の銅箔除去面にニッケルが析出すると云う問題がある。

【0008】そこで、粗化処理を行わない無粗化銅箔を用いた接着剤付銅箔を、紙基材フェノール樹脂銅張積層板に用いることが望まれていた。

【0009】しかしながら、紙基材フェノール樹脂銅張積層板においては、フェノール樹脂の硬化過程で発生する水分が積層板内に多量に存在するため、半田浴浸漬時に発泡すると云う問題がある。また、上記の樹脂系では高温での接着強度が不十分であり、実用的なものではな

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、銅張積層板として、粗化銅箔を用いた場合と同程度またはそれ以上の引剥し強さを有すると共に、エッチング処理後に銅粒子が樹脂中に残らず、回路形成が容易な無粗化銅箔を用いた銅張積層板用銅箔および銅張積層板を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、無粗化銅箔に特定の組成の接着剤を2層以上塗布、形成することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の要旨は次のとおりである。

【0012】(1) 無粗化銅箔に2層以上の接着層を設けてなる銅張積層板用銅箔において、前記接着層の1層目がポリビニルアセタール樹脂100重量部にエポキシ樹脂1〜50重量部を含有することを特徴とする銅張積層板用銅箔にある。

【0013】(2) 前記接着層の2層目が、ポリビニルアセタール樹脂100重量部にエポキシ樹脂50〜500重量部を配合した接着層である前記の銅張積層板用銅箔にある。

【0014】(3) 前記1層目の接着層の下層にCu、B、Al、P、Zn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、In、Sn、Mo、Pd、Pb、W、Si元素の1種以上を含む金属、または、合金、酸化物、水酸化物および水和物の1種以上からなる下地層が設けられている前記の銅張積層板用銅箔にある。

【0015】(4) 前記下地層が粒径0.001〜0.5μmの微粒子で構成されている前記の銅張積層板用銅箔にある。

【0016】(5) 前記下地層の表面にカップリング剤処理層が形成されている前記の銅張積層板用銅箔にある。

【0017】(6) 上記銅張積層板用銅箔を用いた銅張積層板にある。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に用いる無粗化銅箔として

は、電解銅箔、圧延銅箔が用いられるが、表面に二次的な粗面形成手段、例えば、電解粗化、化学エッチング、機械研磨などが施されていない、厚さ5〜160μmの銅箔、特に、厚さ9〜70μmの電解銅箔が好適に用いられる。

【0019】銅箔の表面にはCu、B、Al、P、Zn、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、In、Sn、Mo、Pd、Pb、W、Si元素の1種以上を含む金属、または、合金、酸化物、水酸化物および水和物の1種以上からなる下地層が少なくとも1層形成されている。特に、Cu、Cr、Ni、Mo、Co、Zn、Si元素の1種以上を含む金属、または、合金、酸化物、水酸化物および水和物の1種以上からなる下地層が好ましい。

【0020】また、この下地層の少なくとも一層の被覆量は、金属量で換算して10,000μg/dm²以下、好ましくは5〜3,000μg/dm²、更に10〜500μg/dm²が好ましい。

【0021】この下地層は、粒径0.001〜0.5μm、好ましくは0.01〜0.2μmの微粒子で構成されていることが望ましい。

【0022】これらの下地層は、銅箔面の酸化防止、耐熱性や耐薬品性の向上、カップリング剤への親和性増大などの効果が、上記範囲内で発揮され、繊維基材銅張積層板、例えば、紙基材フェノール樹脂付銅張積層板の特性を向上させる。

【0023】また、これら下地層を、粒径0.001〜0.5μmの微粒子で構成した層はエッチング性を損なうことなく、引剥し強さを向上できる、このような微粒子からなる下地層の形成方法としては、例えば、硫酸銅と硫酸ニッケルの混合液から、Cu-Ni合金の0.1μm程度の微粒子を電着形成させる方法や、エチレンジアミン四酢酸を配位子とする銅錯体液を用いて電着形成する方法など、公知の方法で行うことができる。

【0024】本発明の銅張積層板用銅箔は、前記下地層上にカップリング剤処理を行ってもよい。カップリング剤としては、市販の各種シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤など、分子内に無機化合物に対して親和性を示す部分と、有機化合物に対して親和性を示す部分とを共有する化合物であれば使用することができる。

【0025】カップリング剤としては、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどがある。

(4)

特開平11-10794

5

6

【0026】また、シランカップリング剤プライマーとして、市販されている、例えば、信越化学工業（株）製のX-12-413を用いることもできる。

【0027】これらのカップリング剤は、単独または二種以上を混合して用いてもよい。また、水ガラスやポリメチルシロキサン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシランなどのけい素を含む化合物と併用してもよい。

【0028】これら上記のカップリング剤は、その0.01～5重量部を水100重量部に溶解した水溶液とし、浸漬やシャワーなどの方法により上記下地層上に液膜を形成し、乾燥することによりカップリング剤処理層として形成することができる。

【0029】次に、銅箔面側に設ける1層目の接着層の接着としては、ポリビニルアセタール樹脂100重量部にエポキシ樹脂を1～50重量部未満配合した接着剤が用いられる。上記エポキシ樹脂の配合が1重量部未満では半田耐熱性、引剥し強さが低下し、50重量部以上では引剥し強さが低下するので好ましくない。

【0030】ポリビニルアセタール樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール等が挙げられ、その平均重合度が1,000～5,000のものが好ましい。平均重合度が1,000未満の場合は半田耐熱性、引剥し強さが低下し、5,000を超える場合は高粘度となり実用的でない。特に、2,000～3,500のものが好ましい。

【0031】また、アセタール化に用いるアルデヒドの種類やアセタール化の程度は、溶解性と機械特性のバランスから適宜選定される。また、カルボン酸変性品やクロトンアルデヒド等を用いた側鎖に不飽和結合を有するものでもよい。

【0032】使用するエポキシ樹脂としては、二官能以上のエポキシ樹脂が用いられる。このようなエポキシ樹脂としては、各種のポリフェノール類、ポリアミン類、ポリオール類とエピクロルヒドリンとを反応させたグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、多価カルボン酸とエピクロルヒドリンとを反応させたグリシジルエステル型エポキシ樹脂、各種の不飽和化合物の酸化的エポキシ化反応による各種エポキシ樹脂がある。

【0033】上記の内、ポリフェノール類としては、フェノール類と各種アルデヒド、ケトン等のカルボニル化合物との縮合物であるポリフェノール類を基本骨格とする各種のエポキシ樹脂、例えば、フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物であるビスフェノールF、フェノールとアセトアルデヒドとの縮合物であるビスフェノールA、フェノールとアセトンの縮合物であるビスフェノールA、更には一般的な慣用名は無いがカルボニル化合物として、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等の鎖状カルボニル化合物、更には、サルチルアルデ

10

20

30

40

50

ヒドやベンゾフェノン、アセトフェノン等を有する芳香族カルボニル化合物を用いたものがある。

【0034】ビスフェノールAを用いたエポキシ樹脂としては、代表的なものに油化シェル社のエビコート-828、および、エピクロルヒドリンとビスフェノールAとに由来する繰返し構造を有するエビコート-1001やエビコート-1004が挙げられる。これらは分子量が100程度であるが、更に分子量の大きなフェノキシ樹脂類も好適に用いられる。

【0035】また、フェノールや各種クレゾールおよびこれらの誘導体から合成したノボラック樹脂もグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の原料として好適に用いられる。

【0036】更にまた、ポリアミンとしては各種の芳香族ポリアミン化合物、例えば、キシリレンジアミンやフェニレンジアミン、メチレンビスアニリンやオキシビスアニリン等を用いたものがある。

【0037】ポリオール類としては、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール等の多価アルコールが好適に用いられる。

【0038】多価カルボン酸としては、フタル酸類、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等がある。

【0039】不飽和化合物の酸化的エポキシ化反応によるものには、ポリブタジエンを原料とするものおよび各種の脂環式エポキシ樹脂がある。脂環式エポキシ樹脂には日本チバガイギーのCY-179、CY-177、CY-175等がある。

【0040】これらのエポキシ樹脂は、溶解性と硬化物の機械特性とから適宜選択して用いる。

【0041】また、アミノ樹脂を加えることもできる。アミノ樹脂としては、例えば、各種のメラミン樹脂やベンゾグアナミン樹脂、CTU-グアナミン樹脂が好適に用いられる。これらのアミノ樹脂には種々のメチロール化、エーテル化の程度の異なるものがあるが、これらは溶解性と硬化物の特性とのバランスから選択するのがよい。

【0042】また、この接着剤にヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、メタンジフェニルジイソシアネートなど、これらのポリオール類との反応オリゴマ、および、これらのブロックイソシアネートなどのイソシアネート化合物を添加してもよい。イソシアネート化合物の添加によりポリビニルアセタール樹脂と銅箔表面との間、エポキシ樹脂、アミノ樹脂との間に強固な化学結合を形成することが可能である。

【0043】接着剤の調製には、適当な溶剤を用いることができる。溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、各種ブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、イソブチルケトンなど

(5)

特開平11-10784

8

のケトン類、トルエンやキシレンなどの芳香族化合物から、適当な溶解性と揮発性を有する混合物を用いることが好ましい。

【0044】接着剤層の1層目の厚みは0.1~20 μ m、さらに好ましくは1~10 μ mがよい。0.1 μ m未満では引剥し強さが低下し、20 μ mを超えると半田耐熱性が悪化するので好ましくない。

【0045】上記の接着剤のみでは、紙基材フェノール樹脂銅張積層板として用いた場合に十分な半田耐熱性が得られないので、適切な接着力を有する接着剤を2層目として形成する。上記2層目の接着剤層は、前記1層目の接着剤層の上、あるいは、銅箔と積層接着される積層板の接着側面に形成してもよい。

【0046】この2層目の接着剤の接着剤としては、半田浴浸漬時の高温においても一定の強度を保持し、積層板内部に残存する水分の気化を抑制するに十分な強度が必要である。このような特性を有する接着剤として、ポリビニルアセタール樹脂100重量部にエポキシ樹脂を50~500重量部配合した接着剤が用いられる。こうした接着剤樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂、エポキシ樹脂、アミノ樹脂は前記と同様のものが用いられる。これにはアミノ樹脂を加えることもできる。

【0047】上記の2層目の接着剤の厚みは5~100 μ m、さらに好ましくは15~50 μ mとする。なお、接着剤の厚みの測定は、単位面積当りの接着剤重量から求めた換算値、あるいは、マイクロメータ、SEM等により断面観察測定などにより容易に求めることができる。

【0048】また、必要に応じて1層目の接着剤と2層目の接着剤の間に、上記1、2層の接着剤の中間の特性を有する接着剤を設けてもよい。さらに、多数の接着剤を用いて多層構成とすることもできるが、費用の点からあまり実用的ではない。

【0049】本発明においては、上記の接着剤を設けることにより、粗化銅箔を用いたと同等の引剥し強さと、半田耐熱性に優れた銅張積層板を得ることができる。

【0050】

【実施例】本発明を実施例および比較例に基づき具体的に説明する。

【0051】【製造例1】ポリビニルブチラール樹脂（電気化学工業（株）、品番8000C：平均重合度2,400）の100重量部と、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）、品番N-873）の25重量部、アミノ樹脂（富士化成工業（株）、品名デラミンCTU-100）の20重量部とを、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールからなる混合溶剤に溶解し、次いで、イミダゾール化合物（四国化成工業（株）、品番2E4MZCN）4重量部とヘキサメチレンジイソシアネート1重量部を添加して接着剤溶液Aを得た。なお、ワニス中の固形分は18重量%

とした。

【0052】【製造例2】ポリビニルブチラール樹脂（8000C）の100重量部とクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（N-873）の75重量部、アミノ樹脂（デラミンCTU-100）の25重量部を、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールからなる混合溶剤に溶解し、次いで、イミダゾール化合物（2E4MZCN）5重量部を添加して接着剤溶液Bを得た。なお、ワニス中の固形分は20重量%とした。

【0053】【製造例3】カルボン酸変性ポリビニルブチラール樹脂（電気化学工業（株）、品番8000EP：平均重合度2,400）の100重量部と、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）、品番N-895）の40重量部、アミノ樹脂（デラミンCTU-100）の20重量部を、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールからなる混合溶剤に溶解し、次いでイミダゾール化合物（2E4MZCN）8重量部とヘキサメチレンジイソシアネート1重量部とを添加して接着剤溶液Cを得た。なお、ワニス中の固形分は20重量%とした。

【0054】【製造例4】カルボン酸変性ポリビニルブチラール樹脂（電気化学工業（株）、品番8000EP）100重量部と、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）、品番N-895）の150重量部、アミノ樹脂（デラミンCTU-100）の25重量部を、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールからなる混合溶剤に溶解し、次いでイミダゾール化合物（2E4MZCN）10重量部とヘキサメチレンジイソシアネート1重量部とを添加して接着剤溶液Dを得た。なお、ワニス中の固形分は23重量%とした。

【0055】【製造例5】ポリビニルブチラール樹脂（8000C）の100重量部と、アミノ樹脂（デラミンCTU-100）の20重量部を、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールからなる混合溶剤に溶解し、次いでイミダゾール化合物（2E4MZCN）4重量部とヘキサメチレンジイソシアネート1重量部とを添加して接着剤溶液Eを得た。なお、ワニス中の固形分は16重量%とした。

【0056】【製造例6】ポリビニルブチラール樹脂（8000C）の100重量部と、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（N-873）の200重量部と、アミノ樹脂（デラミンCTU-100）20重量部を、トルエン、メチルエチルケトン、メタノールからなる混合溶剤に溶解し、次いでイミダゾール化合物（2E4MZCN）の10重量部を添加して接着剤溶液Fを得た。なお、ワニス中の固形分は25重量%とした。

【0057】上記製造例1~6の接着剤の組成を表1に示す。

【0058】

(6)

特開平11-10784

9

10

【表1】

表 1

	接着剤組成 (質量部)					
	A	B	C	D	E	F
PVB 6000C	100	100	—	—	100	100
PVB 6000EP	—	—	100	100	—	—
エポキシ樹脂N-673	25	75	—	—	—	200
エポキシ樹脂N-695	—	—	40	150	—	—
アミノ樹脂	20	25	30	25	20	20
イミダゾール化合物	4	5	8	10	4	10
イソシアネート化合物	1	—	1	1	1	—
固形分濃度 (質量%)	18	20	20	23	16	25

【0059】【製造例7】硫酸銅水溶液を電気分解して厚さ35 μ m、マット面の表面粗さ(Ra)1.0 μ mの無粗化銅箔を作製した。

【0060】【製造例8】製造例7の無粗化銅箔のマット面に重クロム酸ナトリウム3.5gを純水1リットルに溶解した処理液中において、0.2A/dm²の電流密度で4秒間クロメート処理を行い、クロム酸化物、クロム水酸化物を含むクロメート層を形成した。水洗後直ちに、80℃の熱風で1分間乾燥を行った。

【0061】この下地層の金属Crとしての被覆量は20 μ g/dm²であった。

【0062】【製造例9】製造例7の無粗化銅箔のマット面に、硫酸インジウム、硫酸亜鉛からなる処理液中において、0.5A/dm²の電流密度で4秒間電着処理を行い、InZn合金層を形成した。さらに、製造例8と同様にクロメート処理を行った。水洗後直ちに、80℃の熱風で1分間乾燥を行った。

【0063】これらの下地層の金属としての被覆量は、それぞれIn:100 μ g/dm²、Zn:80 μ g/dm²、Cr:20 μ g/dm²であった。

【0064】【製造例10】製造例7の無粗化銅箔のマット面に、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、モリブデン酸ナトリウムおよび錯化剤からなる処理液中において、3.0A/dm²の電流密度で4秒間電着処理を行い、NiMoCo合金層を形成した。水洗後、さらに製造例8と同様にクロメート処理を行った。

【0065】水洗後、直ちにアークリシドキシプロピルトリメトキシシラン（チッソ石油化学、商品名S-510）1.0gと水ガラス1.0gとを純粋1リットルに溶解した処理液に10秒間浸漬し、80℃の熱風で1分間乾燥を行いカップリング剤処理層を形成した。

【0066】これらの下地層の金属としての被覆量は、それぞれNi:500 μ g/dm²、Mo:230 μ g/dm²、Co:50 μ g/dm²、Cr:20 μ g/d

m²、Si:100 μ g/dm²であった。

【0067】【製造例11】製造例7の無粗化銅箔に、硝酸銅水溶液の銅に対して2.5倍モルのエチレンジアミンを添加した水溶液中から、2A/dm²の電流密度で10秒間電着処理を行い、粒径0.1 μ m程度の微細な銅粒子をマット面に析出させた。さらに製造例10と同様に、NiMoCo合金層、クロメート層およびシランカップリング剤処理層を順次形成した微細処理銅箔を得た。なお、この銅箔のマット面粗さはRaで1.3 μ mであった。

【0068】これらの下地層の金属としての被覆量は、Cu:7,000 μ g/dm²であった。その他の金属としての被覆量は製造例10と同じであった。

【0069】【製造例12】製造例7の無粗化銅箔に、硫酸銅水溶液中で限界電流密度以上の高電流密度で粒径1 μ m程度の銅粒子をマット面に析出させる粗化処理を行った。さらに製造例8と同様にクロメート処理を行い粗化銅箔を得た。なお、この銅箔のマット面粗さはRaで1.7 μ mであった。

【0070】【実施例1】製造例7の無粗化銅箔に製造例1の接着剤溶液Aを80 μ mギャップのパーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤A層の厚さは5 μ mであった。次に、180 μ mのパーコートで製造例2の接着剤溶液Bを塗工し、上記と同様に乾燥した。乾燥後の接着剤A層と接着剤B層とを合わせた塗膜の厚さは30 μ mであった。

【0071】【実施例2】製造例8の無粗化銅箔に製造例1の接着剤溶液Aを80 μ mギャップのパーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤A層の厚さは5 μ mであった。

【0072】次に180 μ mギャップのパーコートで製造例2の接着剤溶液Bを塗工し、同様に乾燥した。次の

(7)

特開平11-10794

11

で180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤A層と接着剤B層とを合わせた塗膜の厚さは30μmであった。

【0073】〔実施例 3〕製造例9の無粗化銅箔に製造例1の接着剤溶液Aを80μmギャップのバーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤A層の厚さは5μmであった。

【0074】次に180μmギャップのバーコートで製造例2の接着剤溶液Bを塗工し、同様に乾燥した。次いで180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤A層と接着剤B層とを合わせた塗膜の厚さは30μmであった。

【0075】〔実施例 4〕製造例10の無粗化銅箔に製造例3の接着剤溶液Cを80μmギャップのバーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤C層の厚さは6μmであった。

【0076】次に180μmギャップのバーコートで製造例4の接着剤溶液Dを塗工し、同様に乾燥した。次いで180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤C層と接着剤D層とを合わせた塗膜の厚さは33μmであった。

【0077】〔実施例 5〕製造例10の無粗化銅箔に製造例1の接着剤溶液Aを45μmギャップのバーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤A層の厚さは2μmであった。

【0078】次に110μmギャップのバーコートで製造例2の接着剤溶液Bを塗工し、上記と同様に乾燥した。次いで180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤A層と接着剤B層を合わせた塗膜の厚さは17μmであった。

【0079】〔実施例 8〕製造例10の無粗化銅箔に製造例1の接着剤溶液Aを90μmギャップのバーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤A層の厚さは10μmであった。

【0080】次に270μmギャップのバーコートで製造例4の接着剤溶液Dを塗工し、上記と同様に乾燥した。次いで180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤A層と接着剤D層を合わせた塗膜の厚さは62μmであった。

【0081】〔実施例 7〕製造例10の無粗化銅箔に製造例3の接着剤溶液Cを110μmギャップのバーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤C層の厚さは15μmであった。

【0082】次に90μmギャップのバーコートで製造例4の接着剤溶液Dを塗工し、上記と同様に乾燥した。

12

次いで180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤C層と接着剤D層を合わせた塗膜の厚さは95μmであった。

【0083】〔実施例 8〕製造例10の無粗化銅箔に製造例3の接着剤溶液Cを110μmギャップのバーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤C層の厚さは15μmであった。

【0084】次に90μmギャップのバーコートで製造例8の接着剤溶液Fを塗工し、上記と同様に乾燥した。次いで180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤C層と接着剤F層を合わせた塗膜の厚さは25μmであった。

【0085】〔実施例 9〕製造例11の微細無粗化銅箔に製造例1の接着剤溶液Aを60μmギャップのバーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤A層の厚さは4μmであった。

【0086】次に180μmギャップのバーコートで製造例6の接着剤溶液Fを塗工し、上記と同様に乾燥した。次いで180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤A層と接着剤F層を合わせた塗膜の厚さは33μmであった。

【0087】実施例1～8の接着剤付銅箔を、厚さ0.2mmの紙基材フェノール樹脂基材（住友ベークライト工業（株）品番PI-N5）の8枚と共に、温度170℃、圧力140kgf/cm²で60分間加熱硬化し、銅張積層板とした。

【0088】〔比較例 1〕製造例7の無粗化銅箔に製造例6の接着剤溶液Eを80μmギャップのバーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、次いで120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤E層の厚さは4μmであった。

【0089】次に180μmギャップのバーコートで製造例2の接着剤溶液Bを塗工し、同様に乾燥した。次いで180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤E層と接着剤B層とを合わせた塗膜の厚さは29μmであった。

【0090】〔比較例 2〕製造例7の無粗化銅箔に製造例2の接着剤溶液Bを80μmギャップのバーコートで塗工し、室温で10分間放置した後、80℃で5分、更に120℃で5分間乾燥を行った。乾燥後の接着剤B層の厚さは7μmであった。

【0091】次に180μmギャップのバーコートで製造例1の接着剤溶液Aを塗工し、同様に乾燥した。次いで180℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤Bと接着剤Aを合わせた塗膜の厚さは28μmであった。

【0092】〔比較例 3〕製造例10の無粗化銅箔に製造例1の接着剤溶液Aを180μmギャップのバーコ

(8)

特開平11-10794

13

14

一タで塗工し、室温で10分間放置した後、60℃で5分、次いで120℃で5分間、更に160℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤A層の厚さは27μmであった。

【0093】〔比較例 4〕製造例10の無粗化銅箔に製造例2の接着剤溶液Bを180μmギャップのバーコータで塗工し、室温で10分間放置した後、60℃で5分、次いで120℃で5分間、更に160℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤B層の厚さは29μmであった。

【0094】〔比較例 5〕製造例8の無粗化銅箔に製造例8の接着剤溶液Fを180μmギャップのバーコータで塗工し、室温で10分間放置した後、60℃で5分、次いで120℃で5分間、更に160℃で2分間乾燥し、接着剤付銅箔とした。乾燥後の接着剤F層の厚さは32μmであった。

【0095】〔比較例 6〕製造例10の無粗化銅箔に市販接着剤（日立化成工業（株）、品番VP-71、ポリビニルアセタール樹脂系接着剤）を用い、180μm*

*ギャップのバーコータで塗工した。接着剤付銅箔の接着剤塗膜の厚さは30μmであった。

【0096】〔比較例 7〕製造例12の粗化銅箔に上記接着剤（VP-71）を用い、180μmギャップのバーコータで塗工した。接着剤付銅箔の接着剤塗膜の厚さは28μmであった。

【0097】比較例1～7で作製した接着剤付銅箔を、実施例1～9と同様に厚さ0.2mmの紙基材フェノール樹脂基材（住友ベークライト工業（株）品番P1-N5）の8枚と共に、温度170℃、圧力140k_{gf}/cm²で80分間加熱硬化し、銅張積層板とした。

【0098】以上の実施例1～9および比較例1～7の銅張積層板について、JISC6481に準拠して評価した結果を表2、表3に示す。但し、引剥し強さの測定は線幅1mmで行った。また、半田耐熱性は、半田浴の温度を260℃として銅箔面などによくれや剥がれが発生するまでの時間（秒）を測定した。

【0099】

【表2】

表 2

			実 施 例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
使用銅箔	無粗化箔	処理なし	○	—	—	—	—	—	—	—	—
		処理(1)	—	○	—	—	—	—	—	—	—
		処理(2)	—	—	○	—	—	—	—	—	—
	微細粗化箔	処理(3)	—	—	—	○	○	○	○	○	—
		処理(3)	—	—	—	—	—	—	—	—	○
	粗化箔	処理(1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
接 着 剤	複層処理	銅箔側接着剤(下層)	A	A	A	C	A	A	C	C	A
		銅箔側接着層厚さ(μm)	5	5	5	6	2	10	15	15	4
		基板側接着剤(上層)	B	B	B	D	B	D	D	F	F
	単層処理	接着層厚さ*(μm)	30	30	30	33	17	62	95	25	33
		接着剤(単層)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	剤処理	接着剤層厚さ(μm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
特性	常態引剥し強さ(kN/m)		1.7	1.8	1.8	2.1	1.8	2.1	1.9	2.0	2.9
	半田耐熱性(s)		15	20	25	35	25	40	30	20	35

処理(1): クロメート処理

処理(2): In-Zn処理+クロメート処理

処理(3): Ni-Co-Mo処理+クロメート処理+シラン処理

* 銅箔側接着層厚さ+基材側接着層厚さ: マイクロメータにより測定

【0100】

40 【表3】

(9)

特開平11-10794

15

16

表 3

			比 較 例						
使用 銅箔	無粗化箔	処理なし	1	2	3	4	5	6	7
		処理(1)	○	○	—	—	—	—	—
		処理(2)	—	—	—	—	○	—	—
		処理(3)	—	—	—	—	—	—	—
	微細粗化箔	処理(3)	—	—	○	○	—	○	—
		粗化箔	—	—	—	—	—	—	—
	粗化箔	処理(1)	—	—	—	—	—	—	○
		銅箔側接着剤(下層)	E	B	—	—	—	—	—
		銅箔側接着剤厚さ(μm)	4	7	—	—	—	—	—
		基板側接着剤(上層)	B	A	—	—	—	—	—
接 着 剤 特 性	複層 処理	接着剤厚さ*(μm)	29	28	—	—	—	—	—
		単層 接 着 剤 (単層)	—	—	A	B	F	VP-71	VP-71
	処理	接着剤厚さ(μm)	—	—	27	29	32	30	28
		常服引剥し強さ(kN/m)	0.9	1.3	2.0	1.3	1.2	1.6	2.2
	特性	半田耐熱性(s)	1	15	5	25	20	15	15

処理(1): クロメート処理 処理(2): In-Zn処理+クロメート処理

処理(3): Ni-Co-Mo処理+クロメート処理+シラン処理

* 銅箔側接着剤厚さ+基材側接着剤厚さ: マイクロメータにより測定

【0101】表2の結果から明らかなように、実施例1～8の接着剤付銅箔を用いた銅張り基板は、引剥し強さと半田耐熱性に優れ、粗化銅箔を用いた従来の接着剤付銅箔(比較例7)に匹敵する特性を有することが明らかである。

【0102】また、エッチング後の残銅は皆無であり、従来の粗化銅箔を用いたものと比較して優れていた。

【0103】一方、比較例1～8は、本発明の範囲を逸脱した例であるが、表3の結果から明らかなように、いずれも引き剥し強さ、半田耐熱性を実用上満足する水準

【0104】なお、比較例7は上記のいずれの特性も満

足はするものの、エッチング後の残銅が認められた。

【0105】

【発明の効果】本発明の無粗化銅箔に組成の異なる特定の接着剤を2層以上形成した接着剤付銅箔は、粗化銅箔を用いた従来の接着剤付銅箔に匹敵する特性を有し、銅箔の製造工程上問題の多い粗化処理の必要がないので、極めて生産性に優れている。

【0106】また、上記接着剤付銅箔を用いた銅張り基板は、基材の樹脂中にエッチングの障害となる粗化粒子が存在しないため、プリント配線板とした場合の品質、並びに、信頼性に優れたものを得ることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.